

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-240193

(P 2 0 0 2 - 2 4 0 1 9 3 A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	マークコード (参考)
B32B 15/08		B32B 15/08	J 4F100 R 4J043
C08G 73/10		C08G 73/10	
H05K 1/03	610	H05K 1/03	610 P
	630		630 D

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-40828 (P 2001-40828)

(22) 出願日 平成13年2月16日 (2001. 2. 16)

(71) 出願人 000006644  
新日鐵化学株式会社  
東京都品川区西五反田七丁目21番11号  
(72) 発明者 岡村 一人  
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株  
式会社電子材料開発センター内  
(72) 発明者 田口 和寿  
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株  
式会社電子材料開発センター内  
(74) 代理人 100082739  
弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液によるエッティング加工が可能なポリイミド絶縁樹脂層と金属箔を有するフレキシブルプリント基板等に有用な積層体を提供する。

【解決手段】 金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有する積層体において、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)と、少なくとも1層のガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)を有し、金属箔と接する層がガラス転移温度300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)であり、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が0.5kN/mm以上であり、且つ絶縁樹脂層の80°C、50 wt%水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度の平均値が0.5 μm/min以上である積層体。

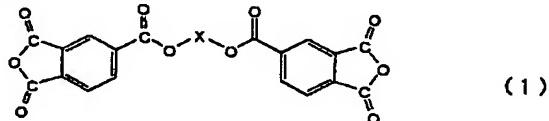
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有する積層体において、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)と、少なくとも1層のガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)を有し、金属箔と接する層がガラス転移温度300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)であり、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が0.5kN/mm以上であり、且つ絶縁樹脂層の80°C、50wt%水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度の平均値が0.5μm/min以上であることを特徴とする積層体。

【請求項2】 積層体の両面に金属箔を有し、金属箔が銅箔である請求項1記載の積層体。

【請求項3】 ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するテトラカルボン酸二無水物の50モル%以上が、ピロメリット酸二無水物、3,4,3',4'-ペニソフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物及び下記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種又は2種以上のテトラカルボン酸二無水物である請求項1又は2記載の積層体。

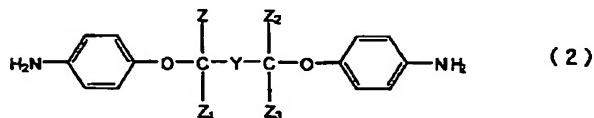
## 【化1】



(式中、Xは置換基を有し得る炭素数2~30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項4】 ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するジアミノ化合物の50モル%以上が、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び下記一般式(2)に示されるジアミノ化合物から選ばれる1種類又は2種類のジアミノ化合物である請求項1又は請求項2記載の積層体。

## 【化2】



(式中、Z~Z<sub>2</sub>は独立に水素原子、炭素数が1~3のアルキル基を表し、同一でも異なるものであってもよい。また、Yは置換基を有し得る炭素数が1~5の直鎖状又は分

岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項5】 ポリイミド系樹脂層(B)又は金属箔の片面と直接接するポリイミド系樹脂層層の80°C、50wt%水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度の平均値が0.5μm/min以上である請求項1~4のいずれかに記載の積層体。

【請求項6】 金属箔上に、ポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)となる層を形成し、その上にポリ

10 イミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥して線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性のポリイミド系樹脂層(A)となる層を形成し、更に必要によりその上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)となる層を形成し、その後200°C以上の高温で熱処理を行うことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系

20 樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体の表面層側ポリイミド系樹脂層(B)上に、更に金属箔を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体を、表面層側ポリイミド系樹脂層(B)を向かい合わせに配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項9】 請求項6記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)及びポリイミド系樹脂層(A)を有する積層体を、ポリイミド系樹脂層(A)が向かい合わせとなるように配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項10】 線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱

膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に、ガラス転移40 温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、200°C以上の高温で熱処理を行い、得られたポリイミド系樹脂積層フィルムの1枚又は2枚以上を金属箔間に挟んで加熱圧着して積層体を形成させることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項11】 金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)を設けた積層体のポリイミド系樹脂層(B)の間に、該積層体のポリイミド系樹脂層(B)に面してポリイミド系樹脂層(A)となるフィルムを挟み、加熱圧着することを特徴

とする請求項1～5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項12】 請求項1～5のいずれかに記載の積層体を用いて所定のパターンに金属箔をエッチング加工した後、所定のパターンのレジスト層を絶縁層表面に形成し、その後絶縁層を50℃以上の5～80wt%のアルカリ金属水溶液により所定のパターン形状にエッチングすることを特徴とする積層体の加工方法。

【請求項13】 線膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に、ガラス転移温度が300℃以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、200℃以上の高温で熱処理を行い、80℃、50 wt %水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が0.5μm/min以上のポリイミド系樹脂積層フィルムを形成することを特徴とするポリイミド系樹脂積層フィルムの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション等に用いられる積層体及びその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション等に用いられる積層体はポリイミドやポリエステルのフィルムと金属箔をエポキシ樹脂やアクリル樹脂などの接着剤を介して貼り合わせて製造されていた。しかしながら、このような方法で製造された積層体は接着剤層のために耐熱性が劣り、且つ何らかの熱処理を施した際の寸法変化が大きく、その後の工程で支障をきたすという問題があった。かかる問題を解決するために、特公平5-22399号公報に開示されているように、金属箔との接着性が良好で、且つ耐熱性が高いポリイミド系樹脂からなる積層体が考案されてきた。しかしながら、このようなポリイミド系樹脂からなる積層体の加工では、紫外線レーザ加工法やプラズマ加工法によるドライエッチング法が一般的に用いられており、これら加工装置は高価な上、使用するガス代などランニングコストが高く、且つ量産性が悪いなどの問題があった。

【0003】 このドライエッチング法を代替する方法として、従来から有機アルカリやアルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能な材料が要望されてきたが、ヒドラジンなどの有機系アルカリ溶剤は毒性が高いなどの問題から実用化されてない。また、アルカリ水溶液によるウェットエッチング加工が可能な材料として、デュポン社製のカプトン、鐘淵化学社製のアピカルなどが代表され、これらポリイミド系樹脂に直接金属メッキを施し、任意の形状にエッチング加工する方法が提案されているが、この方法では工程数の増加や、寸法精度が悪いといった問題があり、更に使用される金属の特性に制限

を受けるなどの課題がある。また、特開平6-322126号公報に開示されているように、低線熱膨張係数のポリイミド系樹脂を直接金属箔に積層することによって、アルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能な材料が提案されているが、接着性についてはなんら関心が払われておらず、更にガラス転移温度が高いことを特徴とするため、両面に金属箔を設けた積層体ができないなど使用用途に制限を受け、更にこの方法では金属箔に直接塗布・乾燥して積層することを特徴とするため、ポリイミド系樹脂と金属箔の積層体の平坦性は良好であってもポリイミド層単独では反りが発生することから、金属箔を任意の形状にエッチング加工した際反りやうねりが発生しやすいなどの問題がある。従って、アルカリ水溶液によるウェットエッチング可能なポリイミド系樹脂は存在するものの、金属箔との接着性に優れた耐熱性のポリイミド系樹脂からなる積層体が切望されていた。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これまでポリイミド系樹脂積層体に要求されてきた耐熱性および熱処理による寸法安定性などの特性を保持し、更に金属箔との接着性が良好なポリイミド系樹脂の積層体を提供することにある。また、本発明は、アルカリ水溶液によるウェットエッチング加工が可能なポリイミド系樹脂の積層体及びその製造方法を提供することにある。

##### 【0005】

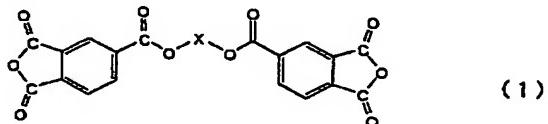
【発明が解決するための手段】 本発明者はかかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、金属箔と接するポリイミド層にガラス転移温度300℃以下で特定の性質を有する材料を用いることで、金属箔と接着性に優れ、且つアルカリ水溶液によるエッチング性が良好なポリイミド系樹脂を見出し、更に線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性のポリイミド系樹脂層と組み合わせることで、300℃以上の半田耐熱性を有し、熱処理を施した際の寸法変化が小さく、金属箔との接着力が良好で、且つアルカリ水溶液によるウェットエッチングが可能なポリイミド系樹脂と金属箔からなる積層体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層を有する積層体において、絶縁樹脂層は少なくとも1層の線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)、少なくとも1層のガラス転移温度が300℃以下のポリイミド系樹脂層(B)を有し、金属箔と接する層がガラス転移温度300℃以下のポリイミド系樹脂層(B)であり、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が0.5kN/mm以上であり、且つ絶縁樹脂層の80℃、50 wt %水酸化カリウム水溶液によるエッチング速度の平均値が0.5μm/min以上である積層体である。ここで、積層体の好ましい態様としては、積層体の両面に金属箔を有し、且つ、金属箔の少なくとも1層が銅箔である積層体

がある。

【0007】また、他の好ましい態様としては、ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するテトラカルボン酸二無水物の50モル%以上が、ピロメリット酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物及び下記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸二無水物から選ばれる1種又は2種以上のテトラカルボン酸二無水物である積層体がある。

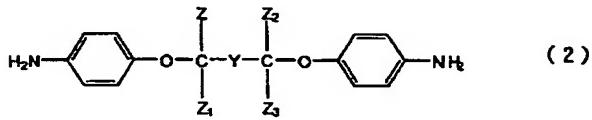
【化3】



(式中、Xは置換基を有し得る炭素数2~30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

更に、別の好ましい態様としては、ポリイミド系樹脂層(B)が、ジアミノ化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリイミド系樹脂からなるものであり、使用するジアミノ化合物の50モル%以上が、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び下記一般式(2)に示されるジアミノ化合物から選ばれる1種類又は2種類類のジアミノ化合物である積層体がある。

【化4】



(式中、Z1~Z3は独立に水素原子、炭素数が1~3のアルキル基を表し、同一でも異なるものであってもよい。また、Yは置換基を有し得る炭素数が1~5の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基を表す。)

【0008】また、本発明は、金属箔上に、ポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)を形成し、その上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥して線膨張係数が $30 \times 10^{-6}$ /°C以下の低熱膨張性のポリイミド系樹脂層(A)を形成し、更に必要によりその上にポリイミド又は前駆体樹脂溶液を塗布・乾燥してガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)を形成し、その後200°C以上の高温で熱処理を行う前記の積層体の製造方法である。ここで、好ましい態様としては、前記記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体の表面層側ポリイミド系樹脂層(B)

10 上に、更に金属箔を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる積層体の製造方法がある。別の好ましい態様としては、前記記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)、ポリイミド系樹脂層(A)及びポリイミド系樹脂層(B)を有する積層体を、表面層側ポリイミド系樹脂層(B)面を向かい合わせに配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる積層体の製造方法がある。更に、別の好ましい態様としては、前記記載の積層体の製造方法で得られた金属箔上にポリイミド系樹脂層(B)及びポリイミド系樹脂層(A)を有する積層体を、ポリイミド系樹脂層(A)面が向かい合わせとなるように両者を配置して加熱圧着して両面金属箔積層体を形成させる積層体の製造方法がある。

【0009】また、本発明は、線膨張係数が $30 \times 10^{-6}$ /°C以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に、ガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層を形成するための前駆体樹脂溶液又は樹脂溶液を塗布・乾燥し、複数層形成後、200°C以上の高温で熱処理を行い、得られたポリイミド系樹脂積層フィルムの1枚又は2枚以上を金属箔間に挟んで加熱圧着して積層体を形成されることからなる前記の積層体の製造方法である。更に、本発明は、前記の金属箔上に絶縁樹脂層を有する積層体を用いて所定のパターンに金属箔をエッチング加工した後、所定のパターンのレジスト層を絶縁層表面に形成し、その後絶縁層を50°C以上の5~80wt%のアルカリ金属水溶液により所定のパターン形状にエッチングすることからなる積層体の加工方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の積層体は、金属箔と絶縁樹脂層とを有し、絶縁樹脂層が線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}$ /°C以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)と、ガラス転移温度が300°C以下のポリイミド層(B)を有し、金属箔と接する絶縁樹脂層がポリイミド層(B)である多層構造の積層体である。積層体の層構造の代表例を示せば次のようなものがあるがこれに限定されない。但し、下記層構造において、金属箔をM、ガラス転移温度が300°C以下のポリイミド層(B)を(B)、線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}$ /°C以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)を(A)、その他の樹脂層を(C)で示す。

30 ①M/(B)/(A)、②M/(B)/(A)/(B)、③M/(B)/(A)/(B)/M、④M/(B)/(A)/(B)/M、⑤M/(B)/(A)/(B)/(B)/(A)/(B)/M、⑥M/(B)/(A)/(C)/(A)/(B)/M

ここで、M、(B)又は(A)が2層以上ある場合は、前記金属箔、ガラス転移温度が300°C以下のポリイミド又は線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}$ /°C以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂という条件を満たす限り、同一材料であっても、異なってもよい。また、その他の樹脂層を(C)を使用する場合は、耐熱性やエッチング性の点からポリイミド系樹脂であることが好ましい。上記積層体の層構造の内、好ましい層構造は、①、②、③及び⑤である。

【0011】ここで、ガラス転移温度とは粘弾性法で測定した損失正接( $\tan \delta$ )から求めたものである。また、線熱膨張係数は樹脂のフィルムを250°Cに昇温後、10°C/分で冷却して240°Cから100°Cまでの平均の線熱膨張係数を特定することによって求められる。なお、線熱膨張係数を、簡略化のため単に熱膨張係数ともいう。具体的には、線熱膨張係数は、イミド化反応が十分に終了した試料を用い、サーモメカニカルアナライザー(セイコーアンスツルメンツ(株)製)を用い、250°Cまで昇温し、更にその温度で10分保持したのち、5°C/分の速度で冷却して240°Cから100°Cまでの平均熱膨張率を線熱膨張係数として求めることができる。ポリイミド系樹脂層(B)のガラス転移温度は、300°C以下である必要があるが、好ましくは200~250°Cである。線熱膨張係数は、 $30 \times 10^{-6}/\text{°C}$ を超えるものであることが、接着性の点で好ましい。ポリイミド系樹脂層(A)の線熱膨張係数は、 $30 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下である必要があるが、好ましくは $25 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下である。なお、線熱膨張係数が $30 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 以下で、ガラス転移温度が300°C以下の両方を満足するポリイミド系樹脂層は、ポリイミド樹脂層(A)として扱う。本発明の積層体は、絶縁樹脂層が、80°C、50 wt%の水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度として評価されるエッティング速度が $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要があるが、好ましくは $2.0 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上、より好ましくは $4.0 \sim 20.0 \mu\text{m}/\text{min}$ である。また、本発明の積層体は、金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)と金属箔との接着力が $0.5 \text{kN}/\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1.5 \text{kN}/\text{m}$ 以上である。接着力の測定条件は、金属箔とポリイミド系樹脂層からなる絶縁層間の、180°方向のピール強度の数値である。なお、上記特性の評価方法の詳細は、実施例に記載した方法によるものとする。

【0012】本発明の積層体に用いられる金属箔には、銅、アルミニウム、ステンレス、鉄、銀、パラジウム、ニッケル、クロム、モリブデン、タンクステン又はそれらの合金などを挙げることができる。フレキシブルプリント基板に適した材質としては銅が挙げられる。HDDサスペンション用のロードビームやフクレシャー部材に使用される材質として、銅やステンレススチールが挙げられる。本発明の積層体はここに記載した用途に制限されるものでなく、また金属箔の種類も制限されるものではない。金属箔が両面や2層以上にある場合は、各層毎に金属箔の種類や厚みを変化することもできる。これら金属箔の厚みは特に制限されないが、フレキシブルプリント基板やHDDサスペンション用途では $3 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚みのもの、特には $10 \sim 100 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。また、これら導体については更なる接着力の向上を目的として、その表面にサイディング、ニッケルメッキ、銅-亜鉛合金メッキ、又はアルミニウムアルコラート、アルミニウムキレート、シランカップリング剤、トリアジンチオール類、ベンゾトリアゾール類、アセチレンアル

コール類、アセチルアセトン類、カテコール類、o-ベンゾキノン類、タンニン類、キノリノール類などによって化学的あるいは機械的な表面処理を施してもよい。

【0013】本発明の積層体を構成する絶縁樹脂層は、複数層のポリイミド系樹脂層からなる。金属箔と接するポリイミド系樹脂層は、ガラス転移温度が300°C以下のポリイミド系樹脂層(B)である必要がある。

【0014】本発明に用いられるポリイミド系樹脂層(B)は、ガラス転移温度が300°C以下である他、所定の速

度でアルカリ性水溶液によるエッティング(ウェットエッティング)可能なポリイミド系樹脂からなることがよく、かかるポリイミド系樹脂は、次のようなテトラカルボン酸類、好ましくは酸二無水物とジアミノ化合物とを反応させて得られる。好ましいテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、 $3,4,3',4'-\text{ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物}$ 、 $3,4,3',4'-\text{ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物}$ 及び上記一般式(I)で示される酸二無水物のいずれか1種類又は2種類以上、又はこれらをテトラカルボン酸二無水物の全体の50モル%以上、好ましくは80モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0015】また、ピロメリット酸二無水物はガラス転移温度が高くなることから添加量としては、テトラカルボン酸二無水物の全体の80モル%以下であることが好ましく、更に好ましくは60%以下である。 $3,4,3',4'-\text{ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物}$ 、 $3,4,3',4'-\text{ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物}$ 及び上記一般式(I)で示される酸二無水物の添加量はテトラカルボン酸二無水物の全体の20~100%が好ましく、更に好ましくは30~100モル%である。なお、式(I)で示される酸二無水物中のXは、置換基を有し得る炭素数2~30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基(アルキリデン基を含む)であり、更に主鎖や側鎖にハロゲン基や芳香環などの官能基が置換していてもよい。また、式(I)中のXの炭素数が多くなるほど、ガラス転移温度が低くなる傾向にあり、ガラス転移点が高くなるピロメリット酸二無水物などと併用する場合には有効であるが、逆にXの炭素数が多くなり過ぎた場合は耐熱性を落とすところから、好ましくは炭素数が2~25の範囲で、更に好ましくは2~10の範囲内がよい。 $3,4,3',4'-\text{ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物}$ 、 $3,4,3',4'-\text{ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物}$ 及び式(I)で示される無水トリメリット酸テトラカルボン酸系二無水物は単独で使用してもよいが、ピロメリット酸二無水物と併用することで良好なエッティング性が得られ、好適にはテトラカルボン酸二無水物の全体に占める割合としては、ピロメリット酸二無水物が5~80モル%に対しこれらテトラカルボン酸二無水物は20~95モル%であり、更に好ましくはピロメリット酸二無水物が30~60モル%に対し40~70モル%である。この他に、テトラカルボン酸二無水

30モル%以上、好ましくは80モル%以上含むテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

30 【0016】また、ピロメリット酸二無水物の添加量はテトラカルボン酸二無水物の全体の20~100%が好ましく、更に好ましくは30~100モル%である。なお、式(I)で示される酸二無水物中のXは、置換基を有し得る炭素数2~30の直鎖状又は分岐状の2価の脂肪族炭化水素基(アルキリデン基を含む)であり、更に主鎖や側鎖にハロゲン基や芳香環などの官能基が置換していてもよい。また、式(I)中のXの炭素数が多くなるほど、ガラス転移温度が低くなる傾向にあり、ガラス転移点が高くなるピロメリット酸二無水物などと併用する場合には有効であるが、逆にXの炭素数が多くなり過ぎた場合は耐熱性を落とすところから、好ましくは炭素数が2~25の範囲で、更に好ましくは2~10の範囲内がよい。 $3,4,3',4'-\text{ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物}$ 、 $3,4,3',4'-\text{ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物}$ 及び式(I)で示される無水トリメリット酸テトラカルボン酸系二無水物は単独で使用してもよいが、ピロメリット酸二無水物と併用することで良好なエッティング性が得られ、好適にはテトラカルボン酸二無水物の全体に占める割合としては、ピロメリット酸二無水物が5~80モル%に対しこれらテトラカルボン酸二無水物は20~95モル%であり、更に好ましくはピロメリット酸二無水物が30~60モル%に対し40~70モル%である。この他に、テトラカルボン酸二無水

物として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが挙げられるが、著しくアルカリ水溶液によるウェットエッティング性を損なうことから添加量としてはテトラカルボン酸二無水物全体の30モル%以下が好ましく、更に好ましくは10モル%以下であることが好ましい。

【0016】好ましいジアミノ化合物としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び上記式(2)に示されるジアミノ化合物から選定されるジアミノ化合物をいずれか1種類又は2種類以上、又はこれらをジアミノ化合物の全体の50モル%以上、好ましくは80モル%以上含むジアミノ化合物が挙げられる。なお、式(2)に示されるジアミノ化合物の中のZ<sub>1</sub>～Z<sub>3</sub>は独立に水素原子、炭素数が1～3のアルキル基を表し、同一でも異なるものであってもよい。また、Yは炭素数が1～5の直鎖状又は分歧状のアルキレン基(アルキリデン基を含む)を表す。更に、Y及びZ<sub>1</sub>～Z<sub>3</sub>は、ハロゲン基や芳香族炭化水素基などの置換基を有してもよい。

【0017】しかし、上記7種類のジアミノ化合物の中で、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド及び2,4-ジアミノトルエンの4種類から1種類以上選定する場合は、これらジアミノ化合物の添加量が多くなるとガラス転移温度が高くなり、熱圧着できなかったり圧着温度が高くなり過ぎるため、添加量としてはジアミノ化合物全体の80モル%以下であり、好ましくは60モル%以下である。更に、これら4種類から選択される1種以上のジアミノ化合物とピロメリット酸二無水物と使用する場合には、上記4種類のジアミノ化合物の使用割合は60モル%以下であることがよく、好ましくは20～50モル%である。1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び上記一般式(2)に示されるジアミノ化合物の中から1種類又は2種類以上使用する場合は、上記のような制限はない。また、上記7種類以外の他のジアミノ化合物も使用可能であるが、上記のとおり他のジアミノ化合物は、ジアミノ化合物全体の50モル%以下とすることがよい。他のジアミノ化合物としては、例えば4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどのジアミノ化合物を組み合わせてもよいが、特に2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルなどが挙げられる。しかし、これらは少量の添加で著しくアルカリ水溶液による

エッティング性を損なうため添加量に制限を受ける。

【0018】上記ポリイミド系樹脂層(B)を構成するポリイミド系樹脂は、公知の方法で製造することができる。例えば、ほぼ等モルのテトラカルボン酸類とジアミノ化合物を原料として、溶液中でポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミック酸の合成とイミド化反応の2段階で製造される。このテトラカルボン酸類としては、テトラカルボン酸及びその酸無水物、エステル化物、ハロゲン化物などが挙げられるが、テトラカルボン酸二無水物がポリアミック酸の合成の容易さから好ましい。また、テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物は、上記で好ましいとしたテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物が、全体を100モル%としたときの50モル%以上であり、好ましくは70モル%ある。更に、残余の構成単位もテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物から生ずる構成単位であることがよい。なお、本発明でいうポリイミド系樹脂とは、ポリイミド系樹脂層(A)及び(B)を構成するポリイミド系樹脂を含めて、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリシロキサンイミド、ポリベンズイミダゾールイミドなどの構造中にイミド基を有するポリマーからなる樹脂をいう。

【0019】本発明に使用される線熱膨張係数が30×10<sup>-6</sup>/℃以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂層(A)を構成するポリイミド系樹脂は、公知の低熱膨張性ポリイミド系樹脂を使用することができる。かかるポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸類、好ましくは酸二無水物とジアミノ化合物を反応させて得られるポリイミド系樹脂がよい。

【0020】このポリイミド系樹脂の合成に使用されるテトラカルボン酸二無水物に制限はないが、好適なものとしてはピロメリット酸二無水物が挙げられ、好ましくはピロメリット酸二無水物がテトラカルボン酸二無水物の60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上含有することによって、アルカリ水溶液によるエッティング性と低熱膨張性を有效地に得ることができる。この他に、テトラカルボン酸二無水物として、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸テトラカルボン酸系二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが挙げられる。3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などは低吸湿化などに対し有効である反面、著しくアルカリ水溶液によるエッティング性を損なうことから添加量としてはテトラカルボン酸二無水物全体の40モル%以下、好ましくは20モル%以下であることがよい。更に、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸テトラカルボン酸系二無水物などは低熱膨張性の観点から、添加量としてはテ

トカルボン酸二無水物全体の50モル%以下が好ましく、更に30モル%以下であることが好ましい。

【0021】また、ジアミノ化合物の好適なものとしては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリドなどが挙げられ、特に、低熱膨張性を発現させるものとして、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリドなどが有効である。また、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのジアミノ化合物もアルカリ水溶液によるエッティング性をさほど落とすことがなく低熱膨張性を発現させることから有効であり、更にこれらジアミノ化合物は低吸湿化などの効果が期待できる。この他に、例えば2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどのジアミノ化合物を組み合わせてもよいが、特に2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルなどは少量の添加で著しくアルカリ水溶液によるエッティング性を損なうため添加量に制限を受ける。

【0022】上記ポリイミド樹脂の合成は、一般的にはN-メチルピロリドン(NMP)、メチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルフォキサイド(DMSO)、硫酸ジメチル、スルフォラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライムなどの溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物をほぼ等モルの割合で混合し、反応温度0~200℃の範囲で、好ましくは0~100℃の範囲で反応させることにより、ポリイミド系樹脂の前駆体溶液が得られ、更にこれを200℃以上の高温で熱処理して、イミド化することによりポリイミド系樹脂が得られる。

【0023】本発明の積層体における絶縁樹脂層の形成方法には制限はないが、金属箔又は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムなどの基材上に、ポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗布、乾燥、熱処理してイミド化するか、前駆体溶液をイミド化させポリイミド系樹脂溶液としたのち、塗布、乾燥、熱処理することが有利である。また、イミド化反応としては、ポリイミド系前駆体樹脂溶液の場合は、塗布し形成せしめ、乾燥し、これを更に200℃以上、好ましくは300℃以上の加熱処理をして、イミド化反応を行う。

【0024】絶縁樹脂層において樹脂層を多層に設ける場合は、以下①~⑤に挙げる方法が例示される。

① 樹脂溶液を金属箔上に塗工して乾燥する操作を繰り

返す方法、任意の方法で塗布後、その未乾燥塗布面上にナイフコート方式やダイ塗工方式などにより更に塗布する又は任意の方法で塗布、乾燥後、更にその乾燥塗工面に任意の方法で塗布する。

② 多層ダイにより2種類以上のポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体樹脂溶液を同時に金属箔上に塗布し、乾燥する方法

③ 金属箔上に複数層形成させた後、更にポリイミド系樹脂層を向かい合わせにして熱圧着する方法

10 ④ ポリイミド系樹脂フィルムの両面にポリイミド樹脂層(B)を形成させ、更に作成したポリイミド系樹脂積層フィルムを一層以上金属箔の間に挟んで熱圧着する方法

⑤ 金属箔上にポリイミド樹脂層(B)を形成し、ポリイミド系樹脂積層フィルムと熱圧着させる方法

上記①~⑤の方法のうち本発明の積層体を製造するには、①の金属箔上に複数層のポリイミド系樹脂を形成するための樹脂溶液を塗布、乾燥し、これを繰り返し複数層の形成後、熱処理によりポリイミド多層構造を有する積層体とすることがよい。この場合、金属箔と接する樹脂層はポリイミド樹脂層(B)であることが必要である。なお、ナイフコート方式とは、バー、スキージ、ナイフなどにより樹脂溶液をならして塗布する方法である。

【0025】硬化方法としては、任意の方法が活用可能であるが、予備乾燥した未硬化のポリイミド前駆体溶液を含む積層体を所定の温度に設定可能な熱風乾燥炉の中で、一定時間静置させるか、あるいは乾燥炉エリア範囲内を連続移動させ所定の乾燥硬化時間を確保させて高温での熱処理(200℃以上)を行う方法が一般的である。また、作業の効率化、歩留まりなどを考慮して、ポリイミド系樹脂溶液又はポリイミド系前駆体溶液を塗工したのち、予備乾燥した未硬化積層体を、ロール状に巻き取り、更に高温での熱効果を行うバッチ処理方式也可能である。このバッチ処理方式の際、導体の酸化を防ぐことを目的として、高温(200℃以上)での熱処理を、減圧下、還元性気体雰囲気減圧下にて行うことが好ましい。なお、乾燥硬化工程において、ポリイミド系樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液は金属箔上に均一に塗布され、次いで熱処理によって溶媒が除去され、ポリイミド系前駆体樹脂溶液を用いた場合には、更にイミド閉環される。この際、急激に高温で熱処理すると樹脂表面にスキン層が生成して溶媒が蒸発しづらくなったり、発泡したりするおそれがあるので、低温から徐々に高温まで上昇させながら熱処理していくのが好ましい。

【0026】通常は、金属箔やポリイミド樹脂フィルムなどの基材上にポリアミック酸樹脂溶液を塗布し、溶媒の乾燥を行った後、更に高温で熱処理を施すことによりイミド化反応を進行させることが多いが、イミド化後のポリイミド系樹脂が溶媒への溶解性が良好であるならば、ポリアミック酸樹脂を溶液中で加熱することでイミ

ド化反応を進行させて得られるポリイミド系樹脂溶液を塗布して行うことも可能である。また、その際ビリジンやキノリンなどのアミン類や無水酢酸などを添加してイミド化反応を促進させることもできる。更に、必要に応じてポリイミド樹脂中にフィラー類やシランカップリング剤などの添加剤を加えることもできる。

【0027】絶縁樹脂層を構成する全ポリイミド系樹脂層の好ましい厚みは3~100μmであり、更に好ましくは4~75μm、最も好ましくは5~75μmである。ここで、金属箔又は $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張性ポリイミド系樹脂のフィルムなどに形成するポリイミド樹脂層(B)の厚みは、低熱膨張性の点から構成としては0.5~7μmの範囲が好ましく、更に好ましくは0.5~5μmの範囲内である。そして、全ポリイミド系樹脂層中に占めるポリイミド系樹脂層(A)/ポリイミド樹脂層(B)の厚さの比は、2~100、好ましくは5~50の範囲がよい。また、ポリイミド系樹脂層(A)をポリイミド樹脂層(B)を介して金属箔上に形成する場合は、ポリイミド系樹脂層(A)の厚みは、ポリイミド系前駆体樹脂溶液又はポリイミド系樹脂溶液を形成せしめる際の乾燥効率の点から3~75μmが好ましく、更に好ましくは3~50μmが好ましい。しかしながら、金属箔上にポリイミド樹脂層(B)を形成後、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムなどと熱圧着によって、積層体を形成する場合は低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの厚みには制限はない。また、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルム上にポリイミド樹脂層(B)を形成する場合も、ポリイミド樹脂層(B)の厚みは0.5~7μmの範囲が好ましく、更に好ましくは0.5~5μmの範囲内であり、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの厚みには制限はない。

【0028】本発明の積層体において反り等を制御するためには、金属箔と絶縁樹脂層の熱膨張性の差が小さいことが望ましく、絶縁樹脂層全体としての熱膨張係数が $30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、積層体の二次加工におけるエッティング形状加工後のうねりや反りの発生を防ぐためには、絶縁樹脂層自体の反りが少なく平坦であることが求められる。このポリイミド系樹脂層からなる絶縁樹脂層の平坦性を得る好適な方法として、金属箔に接するポリイミド系樹脂層(B)は比較的熱膨張性が高いことから、これをポリイミド系樹脂層(A)の両面に配置した構成が好ましく、更に積層する各層の厚み構成によって反りのバランスを制御する方法が簡易的で好ましく、ポリイミド系樹脂層が三層以上からなることが好ましい。ポリイミド系樹脂層(A)は、絶縁層の平坦性を高めるために重要であり、金属箔に接するポリイミド樹脂層(B)は接着性を高めるために重要であることから、両者の存在は必須であるが、ポリイミド樹脂層(B)が必要以上に厚いと平坦性が劣る他、エッティング速度も低下することから、ポリイミド系樹脂層(A)の厚みを相対的に厚くすることがよい。

【0029】本発明の積層体の絶縁樹脂層のアルカリ水溶液によるエッティング性は、80°C、50%水酸化カリウム水溶液によるエッティング速度が $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要がある。エッティング速度が大きいほど良好なエッティング形状が得られるので好ましい。そして、ポリイミド系樹脂層(A)のエッティング速度は、 $2 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上、好ましくは $6 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上が、更に好ましくは $10 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上であることがよい。ポリイミド系樹脂層(B)のエッティング速度は、0.3以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは $0.6 \sim 3 \mu\text{m}/\text{min}$ であることが有利である。また、ポリイミド系樹脂層が多層構造からなる場合、良好なエッティング形状を得るには、各層のエッティング速度の比率を変化させることができると、好ましく、好適には金属箔と接するポリイミド系樹脂層(B)のエッティング速度より、中間に位置するポリイミド系樹脂層(A)のエッティング速度が $1.0 \sim 30$ 倍の範囲、更に好ましくは $2.0 \sim 20$ 倍の範囲で速い方が好ましい。また、ポリイミド系樹脂層(B)及びポリイミド系樹脂層(A)はそれぞれ単一又は複数種のエッティング速度が異なる樹脂系を選択してもよく、エッティング形状に応じ、積層する位置に対応した最適なエッティング速度をもつポリイミド系樹脂を選定することが好ましい。

【0030】また、エッティングする絶縁樹脂層のエッティング速度の平均値が、上記測定法により $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上である必要はあるが、上記測定法とは異なる条件でエッティングし得ることは当然であり、その際のエッティング速度はアルカリ水溶液の種類、濃度等により、 $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上となったり以下となったりすることも当然である。例えば、片面方向側からのアルカリ水溶液によるウェットエッティングでは、エッティング面から最も深く金属に接する部分のエッティング速度は $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上でも良好なエッティング形状が得られることがあり、使用する用途によっては上記 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の範囲を外れることもできる。しかし、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の速度でエッティングすることが有利であり、アルカリ水溶液を変えてエッティングする場合は、温度等の条件を変えることにより制御することができる。

【0031】本発明の積層体を加工するためにエッティングする場合、エッティング液としてはアルカリ水溶液、好ましくはアルカリ金属の水溶液又はこれを含有する混合液が好ましい。アルカリとしては、水酸化カリウムが最も効率的にエッティングが進み好ましいが、この他に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを用いることもでき、アルカリ土類金属の水酸化物も使用可能であるが、エッティング性の点からカリウム、ナトリウム又はその混合物が好ましい。更に、アルカリ金属の水溶液には、ポリイミドと親和性を高めるために、エタノールアミン、プロパンノールアミン、ブタノールアミンなどの第一級アミン、ジエタノールアミン、ジプロパンノールアミンなどの第二級アミンからなるオキシアルキルアミン系、ヒドラジン1水和物、エチレンジアミン、ジメチルアミン、ジメチ

ルホルムアミド、クレゾール、エチレングリコールなどアルコール系や有機系の溶剤を含有させることも有利である。また、ポリイミド樹脂との親和性の高い溶剤であれば、上記有機系の溶剤に限らない。

【0032】また、アルカリ水溶液の濃度は、アルカリ金属水酸化物の場合、水とアルカリ金属水酸化物の合計に対してアルカリ金属水酸化物5~80 wt%が好ましく、5 wt%以下ではエッチング速度が遅くなり目的とする形状が得られ難く、80 wt%以上では冷却時などに固体分の発生や粘度が高くなるなど製造上好ましくない。更に、良好なエッチング形状を得る好適なアルカリ水溶液の濃度としては30~70wt%が好ましい。また、エッチングの温度範囲としては温度が高いほどエッチング速度が速く、好ましくは50°C以上である。ただし、ポリイミド樹脂との親和性を高める添加剤や使用する温度、アルカリ濃度などによってエッチング性を変化させることができるのでこの限りではない。なお、上記のような有機系の溶剤を添加する場合は、水とアルカリ金属水酸化物の合計に対して、通常、0.5~2.0倍量が望ましい。

【0033】本発明の積層体はおいては、絶縁樹脂層の両面に金属箔を有する両面積層体の構造とすることも有利である。両面に金属箔を有する積層体の構造とすることは、まず金属箔上にポリイミド系樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させた後、更にその上に金属箔を加熱圧着させることによって製造することができる。また、金属箔上にガラス転移温度が300°C以下のポリイミド樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させた後、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面に加熱圧着させることによっても製造することができる。更に、低熱膨張性ポリイミド系樹脂フィルムの両面にガラス転移温度が300°C以下のポリイミド樹脂溶液やポリイミド系前駆体樹脂溶液を塗工し乾燥硬化させて得られたポリイミド系樹脂積層フィルムを得た後、金属箔と熱圧着させることによって製造することができる。更に、両面に金属箔を有する積層体を得る他の方法として、予め前記した方法により、金属箔/ポリイミド樹脂層(B)/ポリイミド系樹脂層(A)/ポリイミド樹脂層(B)、あるいは金属箔/ポリイミド樹脂層(B)/ポリイミド系樹脂層(A)を有する積層体を2つ準備し、樹脂層側を向かい合わせプレスさせる方法も挙げられる。この際、樹脂層間の接着強度の観点から、金属箔/ポリイミド樹脂層(B)/ポリイミド系樹脂層(A)/ポリイミド樹脂層(B)を有する積層体を2つ使用することが好ましく、また、片方が前者で他方が後者の組合せも接着性の点から好ましい。

【0034】この際の加熱プレスの方法としては、通常のハイドロプレス、真空タイプのハイドロプレス、オートクレーブ加圧式真空プレス、連続式熱ラミネータなどを使用することができる。このうち真空ハイドロプレスは、十分なプレス圧力が得られ、残存揮発分の除去も容

易であり、また金属箔などの酸化を防止することから好みの熱プレス法である。この加熱圧着時の熱プレス温度については、特に限定されるものではないが、使用されるポリイミド系樹脂のガラス転移点以上であることが望ましく、更にガラス転移温度より5~150°C高い温度が好ましい。また、加熱プレス圧力については、使用するプレス機器の種類にもよるが1~50MPaが適当である。ハイドロプレスで熱プレスを行う場合、上述のようにして得られた片面金属箔ポリイミド系樹脂積層体と金属箔を各シート状に加工したものを用意し、両者を何層にも重ね合わせ、同時に熱プレスで加熱加圧下に圧着して積層することによって、一回の熱プレスで多層積層体を得ることも可能である。

【0035】本発明の積層体の加工方法は、その金属箔を所定のパターンにエッチング加工した後、エッチング加工されてはならない絶縁樹脂層部分を含む表面に所定のパターンのレジスト層をその加工面に形成し、次に絶縁樹脂層を約50°C以上の温度で、アルカリ水溶液又はそれを含む混合溶液により所定のパターン形状にエッチングして、加工する方法が好ましく挙げられる。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例及び比較例などに基づき本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各種特性の評価は以下の方法による。また、試料のポリイミドにはイミド化が十分に終了したものを用いた。

【0037】【ガラス転移温度の測定】粘弹性アナライザー(レオメトリックサイエンスエフイー株式会社製RSA-II)を使って、10mm幅のサンプルを用いて、1Hzの振動を与えながら、室温から400°Cまで10°C/分の速度で昇温した際の、損失正接(Tan δ)の極大から求めた。

【0038】【線熱膨張係数の測定】サーモメカニカルアナライザー(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、250°Cまで昇温し、更にその温度で10分保持した後、5°C/分の速度で冷却し、240°Cから100°Cまでの平均熱膨張係数(線熱膨張係数)を求めた。

【0039】【エッチング速度の測定】ステンレス(SUS)箔上にポリイミド系樹脂層を形成させた後に厚みを測定し、次いでSUS箔を残したままの状態で80°Cの50%水酸化カリウム水溶液に浸漬してポリイミド樹脂が全てなくなる時間を測定し、初期の厚みをエッチングに要した時間で割った値をエッチング速度とした。なお、エッチング時間が長いポリイミド系樹脂に関しては、膜厚が減った量をエッチングに要した時間で割った値をエッチング速度とした。ただし、20分間浸漬した後、厚みが増加した場合は膨潤と表記した。

【エッチング加工性の評価】ポリイミド系樹脂のアルカリ水溶液によるエッチング加工性の評価では、ポリイミド樹脂との親和性を高めるため、50%水酸化カリウム水溶液にエチレンジアミンとエチレングリコールをそれぞれ

20wt%添加したアルカリ水溶液をポリ容器に入れ、80℃の湯浴にて加熱し、積層体をポリイミド樹脂が完全に除去されるまで浸漬して評価を行った。

**[0040]** [接着力の測定] 金属箔とポリイミド系樹脂層との間の接着力は、銅箔上にポリイミド系樹脂層を形成した後、更に銅箔を熱圧着して両面金属箔を形成した積層体を打ち抜きプレス機によって幅10mm×160mmの形状に打ち抜き測定用サンプルを作成した。このサンプルを固定板に銅箔(塗布面)側および銅箔(圧着面)側をそれぞれ貼り付け、引張試験機(東洋精機株式会社製、ストログラフ-M1)を用いて、各金属箔を180°方向に引き剥がし強さを測定した。

**[0041]** 実施例等に用いた略号を下記に示す。

PMDA: ピロメリット酸二無水物

BTDA: 3, 4, 3', 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

DSDA: 3, 4, 3', 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BPDA: 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

TMEG: エチレングリコールビス(無水トリメリテート)

MABA: 4, 4' -ジアミノ-2'-メトキシベンズアニリド

DAPE34: 3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

DAPE44: 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

APB: 1, 3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

TPE-R: 1, 3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

TPE-Q: 1, 4-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

DANPG: 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン

p-PDA: パラフェニレンジアミン

m-PDA: パラフェニレンジアミン

DADMB: 4, 4'-ジアミノ-2', 2'-ジメチルビフェニル

BAPP: 2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブロバン

DMac: N,N-ジメチルアセトアミド

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

#### [0042] 合成例1

ポリイミド系樹脂層(A)用のポリイミドの合成

表1に示したジアミノ化合物を秤量し、500mlのセバラ

10 ブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc340gに溶解させた。次いで、その溶液を氷浴で冷却し、かつ窒素気流下で表1に示した所定量のテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、溶液を室温にもどし、3時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体A~Eの溶液を得た。

**[0043]** このポリイミド前駆体溶液A~Dをそれぞれ

ステンレス箔(新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品)上にアプリケータを用いて硬化後

の厚みが13μmになるように塗布し、110℃で5分間乾燥

した後、更に130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行い、ステンレス箔上にポリイミド層を形成した。次いで、ステンレス箔を残した状態で、80℃の50%水酸化カリウム水溶液に浸漬してエッティング試験を行い、エッティング速度を求めた。また、ステンレス箔上にポリイミド層を形成させた後、塩化第二鉄水溶液を用いてステンレス箔をエッティング除去してポリイミドフィルムを作成し線熱膨張係数を求めた。

#### [0044]

【表1】

配合量(g)	A	B	C	D
MABA	20.6	—	18.8	20.4
p-PDA	—	10.8	—	—
DAPE44	10.7	18.4	4.9	—
BAPP	—	—	10.0	—
DADMB	—	—	—	11.2
PMDA	28.8	85.8	26.2	28.4
BPDA	—	—	—	—
エッティング速度(μm/min)	18.7	34.0	0.2	8.1
線熱膨張係数(ppm/°C)	17.7	16.7	22.5	15.5

#### [0045] 合成例2

ポリイミド系樹脂層(B)用のポリイミドの合成

下記表2及び表3に示した所定の配合量のジアミノ化合物を秤量し、500mlのセバラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc340gに溶解させた。次いで、窒素気流下で同表に示した所定量のテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、3時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリイミド前駆体H~Sの溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液H~Sをそれぞれステンレス箔(新日本製鐵株式会社製、SUS304、テンションアニール処理品)上

40 にアプリケータを用いて塗布し、120℃で5分間乾燥した後、更に110℃で5分間乾燥した後、更に130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行いステンレス箔上にポリイミド層を形成した。ポリイミド層のエッティング速度及びガラス転移温度の測定結果を表2及び3に示す。なお、Mはガラス転移温度が300℃を超えるので、比較用である。

#### [0046]

【表2】

配合量 (g)	H	I	J	K	L	M	N	O
APB	30.5						23.8	
DANPG		30.2						22.1
DAPE34			24.8					6.6
TPE-R				80.5				
BAPP					35.5			
p-PDA						16.6	3.7	
PMDA	9.2	9.3	10.9	9.2	7.6	13.5	10.2	9.7
BTDA	20.3	20.6	24.2	20.3	16.9	29.9	22.5	21.5
プレス温度 (°C)	310	310	360	360	340	—	320	320
エッティング速度 (μm/min)	0.7	0.7	0.8	0.3	0.1 以下	8.1	1.1	2.1
ガラス転移温度 (°C)	214	212	286	278	280	400 以上	223	235

## 【0047】

【表3】

配合量 (g)	P	Q	R	S
APB	21.8	21.4	22.6	24.4
p-PDA	3.5	3.4	3.6	3.9
BTDA	34.7			
PMDA		9.2	9.7	10.5
TMEG		26.0		
DSDA			24.1	
BPDA				21.2
プレス温度 (°C)	310	300	320	320
エッティング速度 (μm/min)	0.1	1.2	1.6	0.1
ガラス転移温度 (°C)	205	208	216	228

## 【0048】実施例1

合成例2で得られたポリイミド前駆体の溶液H、I、J、N、O、Q及びRを使用し、これをバーコーターを用いて圧延銅箔(オーリンソマーズ社製、C7025、厚み18μm)上に、硬化後の厚みが1μmになるように塗布し、110°Cで3分乾燥して第1層を設けた後、その上に合成例1で得られたポリイミド前駆体Aの溶液を硬化後の厚さが14μmになるように塗布し、110°Cで10分乾燥して第2層を設けた7種類の予備積層体を得た。更に、7種類の予備積層体の第2層の上に合成例2で得られた第1層と同じポリイミド前駆体溶液をそれぞれ硬化後の厚みが1μmになるように塗布し、110°Cで3分乾燥して第3層を設けた後、更に130°C、160°C、200°C、250°C、300°C、360°Cで各3

分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、ステンレス上にポリイミド樹脂層の厚み16μmの7種類の積層体を得た。次に、圧延銅箔(オーリンソマーズ社製、C702

5、TM-03厚み18μm)を第3層のポリイミド樹脂層に重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15Mpaで表2及び表3に示した温度で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して目的の7種類の積層体を得た。

【0049】得られた積層体の銅箔を塩化第二鉄溶液を用いて所定パターン形状に加工した後、ポリイミド樹脂からなる絶縁樹脂層上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80°Cの50%水酸化カリウム混合水溶液に下記表4に示した時間だけ浸漬し、ポリイミド樹脂のエッティング加工を行った。この後、更にポリイミド上に残っている金属箔を塩化第二鉄

30でエッティング除去を行うことによってポリイミド層を露出させ、その形状を観察したところ、何れの場合においても良好なポリイミド樹脂のエッティング形状が得られていることが確認された。また、銅箔-ポリイミド間の接着力は下記の表4の通りであった。更に、積層体を300°Cのオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、全ての系で膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。また、金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルム(絶縁樹脂層)の線熱膨張係数は下記表の通りであり、全ての系で金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められなかった。

## 【0050】

【表4】

第1層及び第3層のポリイミド前駆体	H	I	J	N	O	Q	R
エッティング時間秒	215	195	180	175	160	180	155
銅箔-ポリイミド間接着着力(塗布面) kN/m	2.2	1.8	2.0	2.0	2.1	1.9	2.5
銅箔-ポリイミド間接着着力(圧着面) kN/m	2.1	1.6	2.0	2.1	2.3	1.7	2.4
線熱膨張係数 ppm/°C	24.2	25.1	23.8	23.8	24.5	20.3	24.9

## 【0051】実施例2

50 合成例2で得られたポリイミド前駆体のRを選定し、更に

合成例1のポリイミド前駆体の中でBとDの溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法にして積層体を製造した。この積層体は、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッチング加工では良好なエッティング形状が得られた。また、銅箔とポリイミド樹脂間の接着力及び金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルムの線熱膨張係数は下記表5の通りであり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体及び金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0052】

【表5】

第1層及び第3層のポリイミド前駆体	R	R
第2層のポリイミド前駆体	B	D
銅箔・ポリイミド間接着力 (塗布面) kN/m	2.1	2.5
銅箔・ポリイミド間接着力 (圧着面) kN/m	2.3	2.7
線熱膨張係数 ppm/°C	22.9	22.1

#### 【0053】実施例3

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRをバーコーターを用いて実施例1で用いた銅箔上に硬化後の厚みが1μmになるように塗布し、110℃で3分乾燥した後、更に130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、銅箔上にポリイミド樹脂層(B)の厚み1μmの樹脂層が形成された予備積層体2枚を作成した。この予備積層体の間に、ポリイミド樹脂フィルム(鐘淵化学株式会社製、アピカルNPI、厚さ：13μm、線膨張係数：17ppm/°C)を、予備積層体のポリイミド樹脂が接するように挿入して重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15Mpaで温度320℃で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して目的の両面銅箔層を有する積層体を得た。

【0054】この積層体は、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工では良好なエッティング形状が得られ、更に銅箔とポリイミド樹脂間の接着力はそれぞれ1.4kN/m、1.3kN/mであった。また、金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルムの線熱膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体および金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0055】実施例4

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRを硬化後の厚みが1μmになるようにポリイミド樹脂フィルム(鐘淵化学株式会社製、アピカルNPI、13μm)上に塗布し、110℃

で3分乾燥した後、更にポリイミド樹脂フィルムの反対側の面に硬化後の厚みが1μmになるようにポリイミド前駆体のRを塗布し110℃で3分乾燥して、ポリイミド樹脂フィルムの両面にポリイミド前駆体のRを積層した樹脂フィルムを得た。これを130℃、160℃、200℃、250℃、300℃、360℃で各3分段階的な熱処理を行いイミド化を完了させ、ポリイミド樹脂層の厚み15μmのポリイミド系樹脂積層フィルムを得た。ここで得られたポリイミド系樹脂積層フィルムを圧延銅箔(オーリンソマーズ社

10 製、C7025、TM-03厚み18μm)の間に挟み、真空プレス機を用いて、面圧15Mpa、温度320℃で、プレス時間20分の条件で加熱圧着して目的の積層体を得た。

【0056】この積層体は、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工では良好なエッティング形状が得られ、更に銅箔とポリイミド樹脂間の接着力はそれぞれ2.4kN/mと2.5kN/mであった。また、金属箔をエッティング除去して得られた絶縁樹脂層全体の線熱膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体および金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0057】実施例5

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、実施例1と同様の方法で銅箔上にポリイミド樹脂が(R/A/Rの順で)形成された積層体を得た。更に、この積層体をポリイミド樹脂が向かい合わせてポリイミド樹脂同士が接する30 ように重ね合わせ、真空プレス機を用いて、面圧15Mpa a、温度320℃、プレス時間20分の条件で加熱圧着して目的の積層体を得た。この積層体は、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工では良好なエッティング形状が得られ、更に銅箔とポリイミド樹脂間の接着力はそれぞれ2.7kN/m、2.7kN/mであった。また、金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルムの線熱膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体および金属箔の形状加工40 後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300℃のオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0058】実施例6

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、更に圧延銅箔の代わりに電解銅箔(三井金属株式会社製 3EC3)を用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体は、80℃の50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工では良好なエッティング形状が得られ、更に銅箔とポリイミド樹脂間の接着力はそれぞ

れ2.0kN/mm、1.9kN/mmであった。また、金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルムの線熱膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体および金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300°Cのオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0059】実施例7

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、ステンレス箔上にポリイミド前駆体Rの溶液を塗布したこと以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体は、80°Cの50%水酸化カリウム水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工では良好なエッティング形状が得られ、更に銅箔とポリイミド樹脂間の接着力はステンレス側が1.8kN/mm、銅箔側は2.4kN/mmであった。また、金属箔をエッティング除去して得られたポリイミドフィルムの線熱膨張係数は $2.4 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ であり、金属箔を任意の形状にエッティング加工した積層体には殆ど反りは認められず、更に積層体および金属箔の形状加工後における積層体の反りが殆どなく、積層体を300°Cのオーブン中で1時間の耐熱試験を行ったところ、膨れ、剥がれなどの異常は認められなかった。

#### 【0060】実施例8

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを選定し、実施例1と同様にして積層体を製造した。この積層体の両側の銅箔層を塩化第二鉄を用いて所定の形状に加工し、更にラミネーター(大成ラミネーター株式会社製 STラミネーター 8B-5501D)を用いて、60°Cのロール温度で乳酸現像型レジスト(新日鐵化学株式会社製SFP00GI-25AR)を積層体の全面にラミネートした。更に、100μmのラインとギャップを含む所定のネガのパターンを用いて、放電灯露光装置(ハイテック株式会社製、3000NEL)を用いて、積算光量で約100mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行った後、保護ポリエスチルフィルムを剥がし、横搬送型のシャワー装置を用いて0.1%乳酸水溶液、液温25°C、シャワー圧20MPaで8秒間の現像処理を行い、乳酸現像型レジストのバーニングを行った。引き続き、液温20°Cの純水を用いて、水洗を行った後、更に110°C 3分の乾燥を行った。次いで、80°Cの50%水酸化カリウム混合水溶液が入った浴に3分間浸漬した後、液温40°Cの温水を用いて洗浄を行った。加工した保護レジスト層から露出していたポリイミド樹脂層は完全にエッティングされていた。これを30%乳酸水溶液を用いて、横搬送型のシャワー装置により、液温30°C、シャワー圧20MPaで30秒間シャワーを行い、残っているレジスト層を除去した。得られた積層体のポリイミド層の断面形状は良好で且つ100μm幅のラインのラインが±5μm以内に精度よく加工されていた。

#### 【0061】比較例1

合成例2で得られたポリイミド前駆体のKと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。ここで得られた積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80°Cの50%水酸化カリウム混合水溶液に5分間浸漬することによってポリイミド樹脂層を完全に除去することが可能であったが、ここで得られたポリイミド樹脂層の断面をSEMで観察すると断面形状の凹凸が激しく、かつポリイミド樹脂層Aのオーバーエッティングによりポリイミド樹脂層Kのひさし状物の形成などによって製品として使用できるレベルにはなかった。

#### 【0062】比較例2

合成例2で得られたポリイミド前駆体のLと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。ここで得られた積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80°Cの50%水酸化カリウム混合水溶液に20分間浸漬してポリイミド樹脂のエッティング加工を試みたが膨潤したポリイミド樹脂の残渣がステンレス箔上に残り、更に浸漬してもレジストのアルカリ水溶液に対する耐性やポリイミド樹脂層Aのオーバーエッティングなどによって加工できる見込みがなかつたのでこれ以上評価しなかった。

#### 【0063】比較例3

合成例2で得られたポリイミド前駆体のMと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造しようとしたが、圧着温度390°Cでも銅箔の圧着ができなかつたのでこれ以上評価しなかった。

#### 【0064】比較例4

合成例2で得られたポリイミド前駆体のPと合成例1で得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。ここで得られた積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80°Cの50%水酸化カリウム混合水溶液によるポリイミド樹脂のエッティング加工を試みた。しかし、ポリイミド樹脂層Pの残渣を完全にエッティングするのに時間を要し、ポリイミド樹脂のウェットエッティングに要した時間が7分20秒であった。また、ポリイミド樹脂のエッティング端面の形状は荒れており、更にオーバーエッティングによりポリイミド樹脂層のひさし状物が形成されるなど製品として使用できるレベルにはなかつた。

#### 【0065】比較例5

合成例2で得られたポリイミド前駆体のSと合成例1で

得られたポリイミド前駆体Aを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。ここで得られた積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジストなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80℃の50%水酸化カリウム混合水溶液にポリイミド樹脂のエッチング加工を試みたが、30分以上浸漬してもSUS箔上にポリイミド樹脂層Tの残渣があり完全にエッチングすることができず、更に浸漬してもレジストのアルカリ水溶液に対する耐性やポリイミド樹脂層Aのオーバーエッチングなどによって加工できる見込みがなかったのでこれ以上評価しなかった。

#### 【0066】比較例6

合成例2で得られたポリイミド前駆体のRと合成例1で得られたポリイミド前駆体としてCを用いた以外は実施例1と同様にして積層体を製造した。ここで得られた積層体の金属箔を塩化第二鉄を用いて任意の形状に加工した後、更にポリイミド樹脂上に残された金属箔をレジス

トなどの保護膜の代わりとして使用し、更に80℃の50%水酸化カリウム混合水溶液に30分間浸漬しても完全にエッチングすることができず、且つポリイミド樹脂の膨潤が顕著であったため、更に浸漬しても加工できる見込みがなかったのでこれ以上評価しなかった。

#### 【0067】

【発明の効果】本発明によれば、工業的に利用可能なアルカリ金属水酸化物の水溶液によるポリイミド絶縁樹脂層のエッチング加工が可能な積層体が得られる。本発明の積層体は、熱膨張係数が低いポリイミド樹脂層を含むことから、寸法変化率が少なく、耐熱性も良好であるばかりでなく、金属箔と接する層に特定のポリイミド樹脂層を用いていることから、金属箔との接着力も有する。かかる積層体の層構成の制御は、はんだ耐熱性の向上、熱処理を施した際の寸法変化の抑制につながることから、特にフレキシブルプリント基板やHDDサスペンション用基板に好適に用いることができる。

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
H 05 K 1/03 670

F I テーマコード(参考)  
H 05 K 1/03 670 A

(72) 発明者 大溝 和則  
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株  
式会社電子材料開発センター内  
(72) 発明者 下瀬 真  
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株  
式会社電子材料開発センター内

F ターム(参考) 4F100 AB01A AK49B AK49C AK49D  
AK49E AK49K BA10A BA10B  
BA10E EH462 EJ15B EJ15E  
EJ172 EJ422 GB43 JA02B  
JA02E JA05C JA05D JB01  
JG04B JG04E JJ03 JK06  
JK06C JK06D JL04 YY00B  
YY00C YY00D YY00E  
4J043 PA02 PA04 PA18 PC015  
PC016 PC115 PC116 QB15  
QB23 QB24 QB26 QB31 RA35  
SA42 SA43 SA72 SB01 SB02  
SB03 SB04 TA22 TB01 TB02  
TB03 UA121 UA131 UA132  
UA141 UA151 UA662 UA672  
UB011 UB012 UB021 UB022  
UB121 UB131 UB151 UB152  
UB172 UB221 UB281 UB302  
UB401 VA011 VA021 VA022  
VA031 VA041 VA051 VA061  
VA062 VA071 VA081 XA03  
XA16 XA17 XA19 YA06 ZA02  
ZA12 ZA16 ZA35 ZB11 ZB50  
ZB58